

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-164080

(43)Date of publication of application : 07.06.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/12

H01M 4/68

H01M 4/74

(21)Application number : 2000-358979

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC
IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.11.2000

(72)Inventor : YONEMURA KOICHI
HORIE SHOJI
MURATA YOSHIHIRO

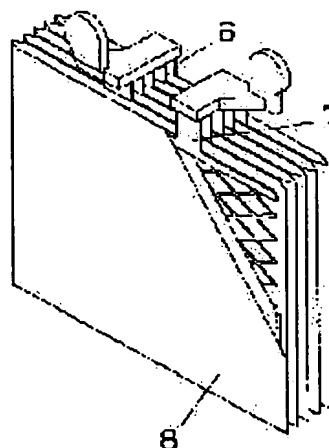
(54) LEAD-ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To avoid insufficient charging of positive electrode plates which may shorten in an early stage service life of a lead-acid battery having equal numbers of positive and negative electrode plates.

SOLUTION: A fine-mesh grating, which is formed by expanding a lead-alloy sheet comprising a Pb-Ca-Sn lead alloy with an Sb-containing thin film formed on each side thereof, is used as the positive electrode, and the negative electrode plates are wrapped with separators and bagged to constitute a group of electrode plates. The group of electrode plates has equal numbers of positive and negative electrode plates for each cell of the lead-acid battery.

6 正極板
7 負極板
8 袋状マニピュレータ



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-164080

(P2002-164080A)

(43) 公開日 平成14年6月7日 (2002. 6. 7)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード^{*} (参考)

H 0 1 M 10/12

H 0 1 M 10/12

K 5 H 0 1 7

4/68

4/68

Z 5 H 0 2 8

4/74

4/74

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-358979 (P2000-358979)

(22) 出願日

平成12年11月27日 (2000. 11. 27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 米村 浩一

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 堀江 章二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛蓄電池

(57) 【要約】

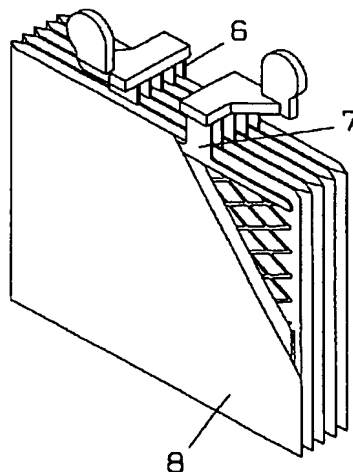
【課題】 正極板と負極板とが同枚数の構成である鉛蓄電池において、早期の寿命低下の要因となる正極板の充電不足を解消することである。

【解決手段】 Pb-Ca-Sn 鉛合金の両面に Sb を含有する薄膜を形成させた鉛合金シートをエキスパンド加工して形成された細かい網目状の格子体を正極に用いると共に、負極板をセパレータで包み込んで袋詰めした極板群において、セル当たりの正極板と負極板が同数の構成からなる鉛蓄電池とする。

6 正極板

7 負極板

8 袋状セパレータ



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Pb-Ca-Sn 系合金の鋳造体の両面に Sb を含有する合金の薄膜を重ね合わせて圧延して形成した鉛合金シートを、エキスパンド加工した格子体を正極に用い、かつセル当たりの正極板と負極板の構成枚数が同数の極板群を備えたことを特徴とする鉛蓄電池。

【請求項 2】 Sb を含有する合金は Pb-Sb 系合金または Pb-Sn-Sb 系合金としたことを特徴とする請求項 1 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 3】 合成樹脂を主体とした微孔性の袋状のセパレータに負極板を包み込んだことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の鉛蓄電池。

【請求項 4】 正極格子の網目部を構成する 1 升当たりの開口面積を、負極格子の 1 升当たりの開口面積よりも小さくしたことを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は鉛蓄電池の改良に関するものであり、製品のコスト低減、軽量化、生産性向上を図った鉛蓄電池を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】 Pb-Ca-Sn 合金を格子体に用いた鉛蓄電池は、それ以前に主体であった Pb-Sb-As 合金を用いた鉛蓄電池に比べ、電解液の減液や自己放電が少なく、保存特性に優れるなどの特徴があり、広く使用されている。さらに、過放電放置後の充電受入性や深い充放電を行うサイクル寿命特性を向上するために、格子体の表面に Sn や Sb を含む薄膜を形成させる技術が提案されている。一方、通常の鉛蓄電池の構成は、正極板の枚数に対して、負極板の枚数は正極板の枚数よりも 1 枚多いのが一般的である。これは、負極板の枚数を増やすことで、正極の活物質質量に対して負極の活物質質量に余裕を持たせて、充電時の負極でのガス発生（分極）を遅らせることで定電流領域を長くし、正極板の充電を十分に行うためである。しかし近年では、電池のエネルギー密度の向上や軽量化、製品のコスト低減や生産性の向上を図るために、負極の添加剤を増加するなどして少ない活物質質量でも充電受入性を向上させ、正極板と負極板とを同枚数にする構成の技術が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、カルシウム系合金を用いた鉛蓄電池において正極板と負極板の枚数を同枚数にすれば、コスト低減や生産性では有利になるものの、ある条件下のサイクル寿命においては容量が低下してしまい、早期に寿命に至ってしまうことが明らかとなってきた。さらに、近年多く用いられている合成樹脂製セパレータは、活物質の脱落による内部短絡を防止するため袋状にして極板を包み込む形が一般的であるが、正極板と負極板の枚数が同枚数の鉛蓄電池にお

て負極板を袋詰めにした場合には寿命低下がより顕著に現れてしまう。この原因として、負極板を袋詰めした構成の鉛蓄電池は、正極板を袋詰めした鉛蓄電池に比べて、充電末期の電流値が小さく、特に正極板の充電不足が起こりやすくなるからである。

【0004】 本発明は上記課題を解決するものであり、極板枚数を減少した場合や負極板をセパレータで袋詰めした場合の問題を克服して、鉛蓄電池の寿命低下を抑制することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上述した課題を解決するための手段として、本発明の請求項 1 に記載の発明は、Pb-Ca-Sn 系合金の表面の両面に Sb を含む合金の薄膜を形成させた鉛合金シートをエキスパンド加工した格子体を正極に用い、かつ正極板と負極板が同枚数で構成した鉛蓄電池としたものである。

【0006】 また、請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 に記載の発明において、Sb を含む合金は Pb-Sb 系合金または Pb-Sn-Sb 系合金とした。

【0007】 また、請求項 3 に記載の発明は請求項 1 または 2 に記載の構成を有し、負極板を袋状のセパレータで包み込むこととした。

【0008】 また、請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載した構成を備えた鉛蓄電池で、正極格子の網目部を構成する 1 升当たりの開口面積を、負極格子 1 升当たりの開口面積よりも小さくすることとした。

【0009】

【発明の実施の形態】 本発明を用いた鉛蓄電池の正極板に用いる格子は、図 1 に示すように Pb-Ca-Sn 合金の連続鋳造体の両面に Sb を含有する合金の薄膜を重ね合わせ、冷間圧延して一体化した鉛合金シートをエキスパンド加工することによって図 2 に示すような網目状の格子体とする。この格子体の網目部に活物質ペーストを充填した後、熟成乾燥工程を経て正極板とする。セパレータは微孔性ポリエチレン製シートを用い、負極板を包み込む形で極板群を構成する。これらの正極板、負極板を袋詰めしたセパレータから図 3 に示すような正極板と負極板が同枚数の構成の極板群が得られる。この本発明の構成による電池は、上述した課題である寿命サイクル時の正極での充電不足による早期の容量低下やセパレータ破損による正極-負極間の短絡を解消し、優れた寿命性能に寄与するものである。さらに、本発明の充電不足改善効果を特に顕著に得るためには、正極格子表面に形成した Sb 層内に含有する Sb 量を 2.0 質量%~10.0 質量%、層の厚みを 0.01mm~0.05mm とすることが好ましい。

【0010】

【実施例】 以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0011】本発明の鉛蓄電池の格子合金は、図1に示すようにPb-0.07重量%Ca-1.3重量%Snの厚み約15mmの連続鋳造体のPb-Ca-Sn合金シート1の両表面に、厚さ約0.2mmのPb-7質量%SnのPb-Sb合金シート2を重ね合わせて、段階的に圧延ローラ3で圧延することで鉛圧延シート4を作製した。鉛圧延シート4にエキスパンド加工を行い、図2に示すように網目状とし、この網目によって構成される格子体の升目に活物質ペーストを充填した後、単一極板に切断加工して正極板を作製した。この際、格子体の網目部を構成する升目の開口面積が約2.5cm²の大きいものと開口面積が約1cm²の小さいものを作製した。図2に格子体の網目部を構成する升目を示す。

【0012】一方、負極板はPb-0.07質量%Ca-0.3質量%Sn合金である厚み約0.8mmを正極と同様に圧延しエキスパンド加工して格子体を作製し、これに活物質ペーストを充填することで得た。セパレータには、厚さ約0.3mmの微孔性ポリエチレン製シートを用いて、正極板あるいは負極板を包み込む形の2種類の袋状セパレータを作製した。

*20

	サンプル	Pb-Sb-Sn合金	群構成	セパレータ	格子の升目の開口面積		寿命特性	
					正極	負極	深い放電サイクル	過充電サイクル
従来例のA群	A①	片面	正極板5枚/負極板6枚	正極板袋詰め	大	大	100	×
	A②	片面	正極板5枚/負極板6枚	負極板袋詰め	大	大	100	○
比較例のB群	B①	片面	正極板5枚/負極板5枚	正極板袋詰め	大	大	40	×
	B②	片面	正極板5枚/負極板5枚	負極板袋詰め	大	大	20	○
	B③	片面	正極板5枚/負極板5枚	正極板袋詰め	小	大	50	×
	B④	片面	正極板5枚/負極板5枚	負極板袋詰め	小	大	30	○
本発明例のC群	C①	両面	正極板5枚/負極板5枚	正極板袋詰め	大	大	90	×
	C②	両面	正極板5枚/負極板5枚	正極板袋詰め	小	大	100	×
	C③	両面	正極板5枚/負極板5枚	負極板袋詰め	大	大	80	○
	C④	両面	正極板5枚/負極板5枚	負極板袋詰め	小	大	90	○

【0016】表1に示した各々異なる構成の鉛蓄電池について、次のようなパターンの寿命試験を実施して評価した。この寿命試験は深い放電が入る放電傾向の使われ方を想定した試験パターンであり、JIS D5301軽負荷寿命試験においてサイクル中の放電を8分間、充電を16分間として行った。この試験結果を表1に示す。前記の寿命試験評価は、従来の構成からなる鉛蓄電池A群の寿命特性を100として各々の構成からなる鉛蓄電池と比較した。

【0017】従来の鉛蓄電池A群の特徴である、負極板枚数が正極板枚数よりも1枚多い群構成からなる鉛蓄電池A①と正極板と負極板とが同枚数の構成からなる比較

*【0013】上記の2種類の正極板とセパレータで袋詰めする極板を各々組み合わせて、1セル当たり正極板5枚、負極板5枚の両極同枚数からなる極板群を用い、55D23形の自動車用鉛蓄電池(12V48Ah)を作製した。図3において6は正極板、7は負極板、8は袋状セパレータを示す。正、負極板の格子網目の升目の開口面積およびセパレータによる袋詰めの条件などについては表1に示した。

【0014】また、本発明例のC群との比較のために従来の製造法によるPb-Ca-Sn合金シート1の片面のみにPb-Sb合金シート2を重ね合わせて同様に圧延した鉛圧延シートを作製し、この鉛圧延シートをエキスパンド加工して網目状の格子体を形成した。この格子体を用いた鉛蓄電池は表1に示すように本発明と同様の条件で作製し、比較例の鉛蓄電池B群とした。さらに、表1に示すように負極板の枚数を1枚多くした鉛蓄電池を構成し、これを従来例の鉛蓄電池A群とした。

【0015】

【表1】

例の鉛蓄電池B①を比較すると、B①はA①に比べ寿命特性がかなり低下している。

【0018】さらに、正極板と負極板とが同枚数の構成でセパレータが負極板のみを包み込む形の電池B②およびB④は、従来の構成であるA群と比較すると寿命低下が著しいことが分かる。これは、負極板の枚数が正極板の枚数より多くない場合では、定電圧充電時に正極より充電効率が高い負極活物質の充電反応が完了し、正極の充電が十分に行われないまま充電末期に達してしまい、この充電不足反応がサイクルを繰り返すことによって蓄積され、寿命低下に至ったと考えられる。

【0019】また、セパレータが負極板のみを袋詰めす

るものも重要な因子になっていると考えられる。通常、正極板の寿命サイクルによる体積膨張や格子の伸びがセパレータにストレスを与えてしまうことから、正極板をセパレータで袋詰めするのではなく負極板のみを袋詰めするのが理想的であるが、負極板をセパレータで袋詰めした場合における正極板と負極板とが同枚数の構成の電池 B ②の結果からも分かるように、正極の充電不足はより加速していることが分かる。これは、正極活物質中の硫酸鉛の顕著な蓄積が見られたことによって確認することができた。また、B ③や B ④のように格子網目部の 1 升当たりの開口面積において正極が負極より小さい格子体を用いて極板内部での導電性向上を図ることにより若干の寿命向上は見られたが、充電効率の改善には不完全なものであった。

【0020】本発明例の鉛蓄電池である C 群は、B 群の鉛蓄電池と同様に正極板と負極板が同枚数の構成からなる鉛蓄電池であるが、B 群が大きく寿命特性が悪化しているのに対して C 群における寿命特性の低下はわずかであった。これは、正極格子の両面に S b 薄膜を形成させた効果が大きいことを示しており、S b 層を正極格子の両面に付与することで正極の充電受入性が向上して正極の充電が十分に行われ、寿命低下の原因であった正極の充電不足の蓄積が解消されていると推測できる。

【0021】この作用効果は、サイクルが進むにしたがって正極格子の表面の S b 層から S b が電解液中に溶出し、セパレータを通過して負極に析出することによって負極の水素過電圧（分極）を低下させることによるものである。この結果として正極の分極の増大を引き起こし、正極は十分な充電電気を確保することができ、充電効率の向上につながったことが考えられる。S b 層を正極格子の両面に付与することで、S b 層が片面にしかない場合よりも S b 作用効果が早期に現われ、それと同時に多くの S b が有効に作用したといえる。

【0022】さらに正極の両面の S b 層の効果を追及するために、片面だけに両面と同じ量の S b 層を形成させた格子体を正極板に用いた鉛蓄電池で寿命試験を行ったところ、寿命特性は従来の片面に S b 層を有する鉛蓄電池 B 群とほとんど同じで、減液量が増加しただけであった。このことから、寿命特性の向上につながる S b 作用は単に正極格子の表面の S b 層における S b 含有量を増加させただけでは効果はなく、正極の両面に S b 層を設けた場合のように S b と硫酸の界面を広範囲に渡って格子表面上に存在させることが重要であるといえる。また、セパレータが負極板のみを包み込む形の鉛蓄電池である C ③、C ④においても、片面に S b 層を付与した鉛蓄電池の寿命低下が著しかったのに対して、両面に S b

層を有する鉛蓄電池では寿命低下はわずかで、正極の充電不足の問題はないといえる。

【0023】次に、前記した深い放電が入る寿命試験とは別に過充電傾向で鉛蓄電池が使用されることを想定した寿命試験を行った。この試験条件は 75℃雰囲気中において、13.8V で連続 120h 充電することを 1 サイクルとした過充電寿命試験である。この試験結果を同様に表 1 に示す。表 1 に示す結果からセパレータが正極板のみを包み込む構成である鉛蓄電池は、従来例、本発明例の鉛蓄電池に関係なく特性が悪いことが分かる。これは、サイクルにより正極格子が伸びてセパレータの底部に穴があき、正極と負極が短絡して寿命に至ったためである。これに対して、負極板をセパレータで包み込んだ鉛蓄電池は、短絡することなく良好な寿命特性を示した。

【0024】以上のように、鉛合金シートの両面に S b 層を形成させた格子体で、格子網目部を構成する升目の開口面積が小さいものを正極に用いて、なおかつ負極をセパレータで袋詰めした正極板と負極板とが同一枚数からなる鉛蓄電池 C ④は、深い放電試験パターンと過充電試験パターンの両方において、各々の構成からなる鉛蓄電池の中でも特に優れた寿命特性を示すことが分かった。

【0025】

【発明の効果】以上、Pb-Ca-Sn 鉛合金の両面に S b 薄膜を形成させた鉛合金シートをエキスパンド加工した網目状の格子体を正極に用いた極板群において、セル当たりの正極板と負極板が同数の構成からなる本発明の鉛蓄電池では、深い放電サイクルでの正極の充電不足による早期の容量低下を防ぎつつ、優れた過充電寿命特性を持つことが可能である。本発明はコスト低減や生産性向上に結びつく大きな効果を持つものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】正極の鉛合金シートの工程を示す説明図

【図 2】極板の格子体を示す正面図

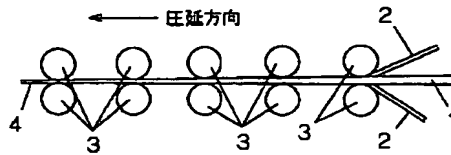
【図 3】極板群の構成を示す一部の断面を示した斜視図

【符号の説明】

- 1 Pb-Ca-Sn 合金シート
- 2 Pb-Sb 合金シート
- 3 圧延ローラ
- 4 鉛圧延シート
- 5 升目
- 6 正極板
- 7 負極板
- 8 袋状セパレータ

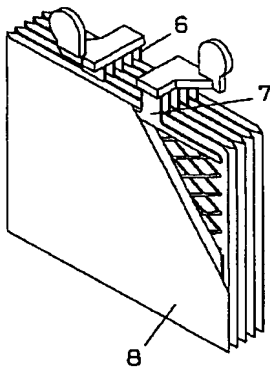
【図1】

- 1 Pb-Ca-Sn合金シート
- 2 Pb-Sn合金シート
- 3 圧延ローラ
- 4 鉛圧延シート



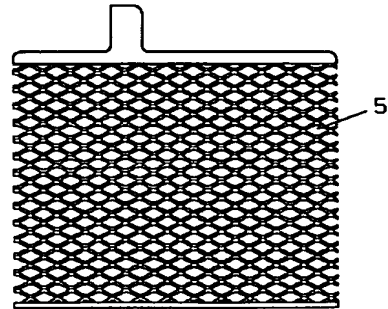
【図3】

- 6 正極板
- 7 負極板
- 8 接状セパレータ



【図2】

5 升目



フロントページの続き

(72)発明者 村田 善博
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA01 AS02 BB02 BB06 BB07
BB11 CC05 DD05 EE02 EE03
HH04
5H028 AA01 AA05 CC05 CC07 CC08
EE01 HH05